

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

## ⑫ 公開特許公報 (A)

昭56—30447

⑬ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 08 L 23/00  
47/00

識別記号

庁内整理番号  
6779—4J  
6779—4J

⑭ 公開 昭和56年(1981)3月27日  
発明の数 2  
審査請求 未請求

(全 9 頁)

## ⑮ 熱可塑性弾性体組成物およびその製造法

603

⑯ 特 願 昭55—113087

⑰ 出 願 昭55(1980)8月19日

優先権主張 ⑱ 1979年8月20日 ⑲ 米国(US)  
⑳ 68281

㉑ 発 明 者 アーデル・フアーハン・ハラサ  
アメリカ合衆国オハイオ州4421  
0バス・エバレットロード5040

㉒ 発 明 者 デイビッド・ウエイン・カール  
ソン  
アメリカ合衆国オハイオ州4430  
1アクロン・ラーチストリート1

㉓ 発 明 者 ジェームズ・エドワード・ホー  
ル  
アメリカ合衆国オハイオ州4431  
2アクロン・メイフェアロード2  
940

㉔ 出 願 人 ザ・ファイヤーストーン・タイ  
ヤ・アンド・ラバー・カンパニ  
ー  
アメリカ合衆国オハイオ州4431  
7アクロン・ファイヤースト  
ンパークウェイ1200

㉕ 代 理 人 弁理士 小田島平吉

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

熱可塑性弾性体組成物およびその製造法

## 2. 特許請求の範囲

1. (a) 水素化の前に1, 2-マイクロ構造を40  
〜100%で有し且つ水素化が元の不飽和の少  
くとも85%を除去するように行なわれた、水素  
化されたポリブタジエンと、(b) 炭素数2〜20の  
 $\alpha$ -オレフィンの少くとも1種との重合体のブレ  
ンドより成る熱可塑性弾性体組成物であつて、該  
 $\alpha$ -オレフィン重合体は少くとも80℃の融点と  
少くとも45%の結晶構造を有し、該水素化され  
たポリブタジエンの量が成分(a)および(b)の合計重  
量の40〜80重量%をなしそして $\alpha$ -オレフィ  
ンの重合体の量が成分(a)及び(b)の合計重量の10  
〜60重量%をなし、熱可塑性弾性体組成物。

2. 該 $\alpha$ -オレフィンの重合体がプロピレンの単独重合体である特許請求の範囲第1項記載の熱  
可塑性弾性体組成物。3. 該 $\alpha$ -オレフィン重合体がエチレンの単独  
重合体である特許請求の範囲第1項記載の熱可塑  
性弾性体組成物。4. 該 $\alpha$ -オレフィン重合体がプロピレンとエ  
チレンの共重合体である特許請求の範囲第1項記  
載の熱可塑性弾性体組成物。5. 該共重合体がプロピレンを少くとも50重  
量%で含有する特許請求の範囲第4項記載の熱可  
塑性弾性体組成物。6. 該水素化されたポリブタジエンが1, 2-  
マイクロ構造を少くとも50%有するポリブタジ  
エンの水素化された生成物である特許請求の範囲第  
1項記載の熱可塑性弾性体組成物。7. 該水素化されたポリブタジエンの量が52  
〜85重量%をなし及び $\alpha$ -オレフィンの重合体

の量が15~48重量%をなす特許請求の範囲第1項記載の熱可塑性弾性体組成物。

8. 該 $\alpha$ -オレフィン重合体がプロピレンの単独重合体である特許請求の範囲第6項記載の熱可塑性弾性体組成物。

9. 該 $\alpha$ -オレフィン重合体がプロピレンのアイソタクチック単独重合体である特許請求の範囲第1項記載の熱可塑性弾性体組成物。

10. 該ブレンドの100重量部当り2~20重量部のポリイソブチレンが同様に存在する特許請求の範囲第7項記載の熱可塑性弾性体組成物。

11. 該水素化されたポリブタジエンのブレンドが少くとも1.0の溶融流動指数を有する特許請求の範囲第1項記載の熱可塑性弾性体組成物。

12. 該 $\alpha$ -オレフィン重合体が該ブレンドの30~42重量%をなす特許請求の範囲第1項記載の熱可塑性弾性体。

- 3 -

フィン重合体の又はエチレンとプロピレンの共重合体の如きその共重合体の、水素化された中又は高ビニルブタジエン重合体との熱可塑性弾性体ブレンドに関する。更に本発明は部分的に硬化されたそのようなブレンドにも関する。

「熱可塑性弾性体」とは、一般に普通の又は通常の熱可塑性の方法によつて、容易に成形及び再成形でき、或いは処理及び再処理できる弾性体に対して適用されてきた。熱可塑性弾性体は、その望ましい物理的性質を発現させるために加硫を必要としない。そのような熱可塑性弾性体は数種類しか公知でなく、その例は熱可塑性ポリウレタン、商品名「ハイトレル (Hytrel)」として市販されているものの如き熱可塑性ポリエステル、及び商品名「クレイトン (Kraton)」及び「ソルブレン (Solprene)」として市販されているステレンブロック共重合体である。他の熱可塑性弾性体は、

- 5 -

特開昭56-30447(2)

13. 該 $\alpha$ -オレフィン重合体がプロピレンの単独重合体である特許請求の範囲第12項記載の熱可塑性弾性体。

14. 該 $\alpha$ -オレフィン重合体がプロピレンを少くとも50重量%で含有するプロピレンとエチレンの共重合体である特許請求の範囲第12項記載の熱可塑性弾性体。

15. (1)該 $\alpha$ -オレフィン重合体と該水素化されたポリブタジエン重合体とを混合し、そして(2)該混合物を少くとも80℃の温度で加熱する、工程を含んでなる特許請求の範囲第1項記載の熱可塑性弾性体組成物を製造する方法。

16. 該ブレンドが少くとも1.0の溶融流動指数を有する特許請求の範囲第15項記載の方法。

### 3. 発明の詳細な説明

本発明は、弾性を発現させるのに硬化又は加硫を必要としない、ポリプロピレンの如き $\alpha$ -オレ

- 4 -

米国特許第3,758,743号、第3,806,558号及び第3,882,106号に記述されているポリプロピレンとBPD<sub>2</sub>M(エチレン-プロピレン-非共役ジエン単量体)のブレンドである。

ポリブタジエンと $\alpha$ -オレフィン重合体例えばポリブタジエンとのブレンドが貧弱な性質の物質となることは公知である。それ故に、本発明におけるように、中及び高ビニル含量のブタジエン重合体の水素化が、そのような生成物と $\alpha$ -オレフィンの重合体及び共重合体とのブレンドが良好な物理性を有する適合しうる生成物を生成するというような事実を与えるという発見は、最も驚くべきである。

本発明によれば、優秀な耐オゾン性及び耐老化性、良好な塗料接着性、低脆弱温度、耐低価衝撃性、高圧における最小クリープ性及び良好な伸張を有する熱可塑性弾性体は、結晶性重合体 $\alpha$ -オ

- 6 -

レフィンのブレンドによつて製造されるということが発見された。本発明の実施に際して使用される $\alpha$ -オレフィン重合体は、炭素数2~20の $\alpha$ -オレフィン単量体の単重合体、及び該 $\alpha$ -オレフィンの2種又はそれ以上の共重合体を含んでなる。この場合 $\alpha$ -オレフィン重合体は少くとも90℃の融点を有する。ブレンド中の $\alpha$ -オレフィン重合体の含量は、約40~90、好ましくは52~85重量%をなす水素化されたブタジエン共重合体を含む全重量に基づいて、有利には約10~60、好ましくは15~48重量%である。熱可塑性弾性体ブレンドは、所望により、少くとも10の溶融流動指数まで部分的に硬化されているともよい。

本発明のブレンドは、混合物を少くとも重合体 $\alpha$ -オレフィンの融点の温度に加熱しながら通常の手段に従い、例えば加熱されたロールを含むロ

- 7 -

ールミルなどを用いることにより、重合体成分を、好ましくは粉末形で混合することによつて製造することができる。本発明の熱可塑性弾性体は $\alpha$ -オレフィン重合体と水素化されたブタジエン媒体又は高ビニル重合体との硬化されてない或いは部分的に硬化されたブレンドを含んでなるから、所望により本方法は得られるブレンドを少くとも1.0の溶融指数まで部分的に硬化させる工程を含んでいてもよい。

本発明のブレンドに対して適当な水素化された重合体を製造するために使用される中及び高ビニルブタジエン共重合体は、従来法、例えば米国特許第3,451,988号に記載されているもののような通常の方法によつて製造することができる。そのような重合体は、有利には少くとも40%、好ましくは少くとも50重量%の1,2又はビニル形を含有する。更にブタジエン重合体並びに水

- 8 -

素化された生成物は有利には50,000~

1,000,000の分子量(数平均)を有する。

更に、重合体の不飽和の少くとも85%、好ましくは95%の水素化が行なわれるであろうブタジエン重合体の水素化には、通常の方法を使用することができる。この目的に対して特に適当な触媒系は、以下に更に詳細に記載するように、ニッケル、シクロヘキセン及びトリイソブチルアルミニウムの組合せ物を含んでなる。

$\alpha$ -オレフィン重合体を製造する際に使用することができる代表的な $\alpha$ -オレフィン単量体は、エチレン、プロピレン、1-ブタン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクタン、4-メチル-1-ヘキセン、4-エチル-1-ヘキセン、6-メチル-1-ヘプタンなどを含む。エチレンは好適な単量体であり及びプロピレンは非常に好適な単量体である。 $\alpha$ -オレフィン重合体は、単重

- 9 -

合体の他に、2種又はそれ以上の $\alpha$ -オレフィン単量体から製造される共重合体であつてもよい。本発明の重要な要素は、使用される $\alpha$ -オレフィン重合体及び共重合体が90℃又はそれ以上の融点を有するという点である。好適な共重合体はエチレンとプロピレンからなるものであり、好ましくはプロピレンを少くとも50重量%で含有するものである。共重合体はランダム又はブロック共重合体のいずれであつてもよく、必要とされる結晶性及び融点、例えばアイソタクチック性及び90℃以上の融点を付与する簡便な方法によつて製造することができる。 $\alpha$ -オレフィン重合体の数平均分子量は有利には50,000~1,000,000の範囲である。

アイソタクチック性 $\alpha$ -オレフィン重合体、特にアイソタクチック性ポリプロピレンの溶融流動指数は、ASTM第D-1238号によれば、約

- 10 -

0.4 から約 3.0 まで、好ましくは約 2 から約 1.2 までの範囲であつてよい。即ち、 $\alpha$ -オレフィン重合体の全重量に基づいて 0.1 ~ 約 1.5 重量多という低結晶性のアタクチック性重合体も利用できるけれど、アイソタクチック性  $\alpha$ -オレフィン重合体が好適である。例えばアタクチック性ポリプロピレンを少量で含有するアイソタクチック性ポリプロピレンは使用することができる。ある種の  $\alpha$ -オレフィンの少量のアタクチック性は、経済的であるばかりでなく、流動性も改善し、且つ望ましい物理性を意味ある程度に減少させない。しかしながら、 $\alpha$ -オレフィン重合体の 1.8 倍以上のアタクチック形は望ましくない。その理由は、そのようなブレンドがいくつかの用途において許容でき且つ望ましくさえもあるけれど、その物理性が一般に悪影響を受けるからである。

用いる  $\alpha$ -オレフィン重合体の種類と無関係に、

- 1 1 -

てもいなくても熱可逆性弾性体を与え、或いは言い換えるとブレンドは繰返し再処理することができ且つ部分的に硬化されているならば弾性を発現させるために更なる加硫を必要としない。即ち、ブレンドは  $\alpha$ -オレフィン重合体の融点で又は融点以上の温度で流動するから、容易に且つ繰返し成形し、押出し、又は他に処理することができる。一般に部分的な硬化は、改良された引張り強度並びに耐老化性の著るしい性質がもたらされるといふ点で好適である。

「部分的な硬化」とは、ブレンドのブタジエン重合体部分が完全な硬化又は加硫よりも低程度に架橋されていることを意味する。本発明によれば、熔融流動指数（負荷が 100 ポンドということを除いて ASTM 第 D-1238 号、条件「L」）が少なくとも 1.0 及び好ましくは 1.00 又はそれ以上である場合に、部分的硬化が達成される。部分

- 1 3 -

特開昭56- 30447(4)

粒径は一般に通常の重合法によつて製造されるものである。例えば粒径は、厳密でないけれど、有利には 1.0 ミクロン以上、望ましくは 5.0 ミクロン以上である。実際的な芽点から、2  $\mu$ m のような大きい粒径も便宜上利用でき、更にそれより大きい粒子も利用できる。勿論、 $\alpha$ -オレフィン重合体は水素化されたブタジエン重合体と一緒にミル上で熔融混合されるから、上述のポリプロピレンのような大きい粒子でさえ使用することができる。

ブレンド 100 部当り約 2 ~ 20 部のポリイソブチレンを、ポリプロピレンの如き重合体  $\alpha$ -オレフィン及び水素化されたブタジエン重合体のブレンドに添加すると、そのきめ、滑らかさ及び表面光沢が改良され且つ伸張性が改善されることが発見された。

$\alpha$ -オレフィン重合体及び水素化されたブタジエン重合体のブレンドは、部分的に硬化されてい

- 1 2 -

的な硬化以上で硬化され且つ 1.0 以下の熔融流動指数を有する  $\alpha$ -オレフィン重合体及び水素化されたブタジエン重合体のブレンドは、本発明の範囲外の加硫されたブレンド或いは熱硬化性の弾性体を生成する。部分的な硬化は、通常の硬化剤化合物又は方法を用いることによつて達成され、定義した熔融流動指数を与える。一般に、本発明の良好なブレンドは約 90 ~ 約 150、好ましくは約 120 の熔融流動指数を有するであろう。

本発明の実施において、 $\alpha$ -オレフィン重合体及び水素化されたブタジエン重合体を、 $\alpha$ -オレフィン重合体の融点に等しい又はそれ以上の温度で行なうことが重要である。融点は分子量及びタクタニティーの変化のために、 $\alpha$ -オレフィン重合体の種類に対しある範囲に亘つて変化するであろう。代表的なポリエチレンは約 127 ~ 約 140°C、代表的な約 185°C の融点を有する。

- 1 4 -

非常に好適なポリプロピレンに対する融点は約150〜約175℃の範囲であり、実際の又は代表的な融点は約180℃である。即ち、この範囲内の又は好ましくはそれ以上の温度は本発明の実施において重要である。実際のブレンド又は混合は、通常の混合手段によつて行なうことができ、即ちミル、パンベリー、プラベンダー、二軸スクリューなどを用いて行なわれる。部分的な硬化が望ましい場合には、二成分を混合し、次いで部分的に硬化する。他に、水素化されたブタジエン重合体を最初に部分的に硬化し、次いで $\alpha$ -オレフィン重合体と混合してもよい。

ブレンドを部分的に硬化させたい場合には、ブレンド工程前又は後のいずれかにおいて、硬化剤を所望の通常の工程助剤、即ち混入成分などと一緒に便宜上添加することができる。更に、部分的な硬化は静的な条件下又は動的な条件下に達成す

- 15 -

低量での照射を含む。硫黄の硬化剤を用いる場合には、一般にブレンド100部当り0.01〜約1.0重量部、好ましくは約0.1〜0.2部が用いられる。硫黄硬化剤の代表的な例は、硫黄、チトラメチルチオ尿素、2-1-ヘキサメチレンイミノチオ-ベンゾチアゾール、二塩化硫黄、一塩化硫黄、アルキルフェノール、ジスルフィド及びテトラメチルチウラムジスルフィドを含む。好適な硬化剤は硫黄自体である。一般に、非常に良好な酸化防止性がブレンドに付与されるから、ブレンド100部当り約1〜約5部の酸化亜鉛、通常の量のステアリン酸及び促進剤を用いることが望ましい。更にこの部分的な硬化系は、カーボンブラックと組み合わせると、驚くことに優秀な塗料の接着性を与える。これらの予期を超えた結果は、非常に好適なポリプロピレンに関して特に言及することができる。

- 17 -

ることができる。静的な条件下での部分的な硬化は、硬化剤を含む混合されたブレンドを炉内に導入し及び望ましい温度まで加熱して、例えば約65〜260℃の温度で約5〜30分間部分的な硬化を行なわせることによつて達成することができる。動的な硬化は、硬化剤を含有するブレンドを、開放ミル、パンベリー、押出し機中において約5〜20分間約65〜210℃の如き部分的な硬化を誘起するのに十分な温度で処理することによつて達成される。動的硬化が $\alpha$ -オレフィン重合体の融点以下で起こる場合、動的ブレンドの温度は、 $\alpha$ -オレフィン重合体の融点以上の温度でなければならない。

部分的な硬化に用いられる硬化剤は、技術的に公知の又は通常のゴム硬化剤であり、或いは公知の方法が使用される。代表的な硬化剤硫黄供与体、芳香族又は脂肪族の種々のパーオキサイド、及び

- 16 -

部分的な硬化を行なうために必要とされる有機パーオキサイドの量は、一般にブレンド100部当り約0.01〜約0.5重量部であり、好適には約0.1〜約0.3である。ここに通常のパーオキサイド化合物、例えば芳香族ジアルキルパーオキサイド、脂肪族ジアルキルパーオキサイド、二塩基性酸パーオキサイド、ケトンパーオキサイド、アルキルパーオキシエステル、アルキルハイドロパーオキサイドなどが利用できる。特別な例は、ジクミルパーオキサイド、ジベンゾイルパーオキサイド、ジアセチルパーオキサイド、ビス-2,4-ジクロルベンゾイルパーオキサイドなどを含む。種々のパーオキサイドの数は数多いが、それらのいずれも使用できる。従つて上記化合物は単なる代表的な例である。好適なパーオキサイド硬化剤は、ジクミルパーオキサイド及び2,5-ビス(1-tert-ブチルパーオキシ)-2,5-ジメチルヘキサネ

- 18 -

ある。

パーオキシドの組合せ物又は硫黄硬化剤の組合せ物並びに硫黄及びパーオキシド硬化剤の組合せ物が使用しうる。更に上述の硬化剤の範囲は活性化化合物の群を示す。即ち、硬化剤例えばジクミルパーオキシドを溶媒系で使用する場合、ジクミルパーオキシド自体のみが考慮される。更に、ある溶融流動指数を得るために用いられる硬化剤の正確な量は、その硬化剤の活性又は効率に依存して硬化剤の種類により変化する。

部分的硬化を達成するための他の方法は、混合物をイオン化照射に供することを含む。このイオン化照射線は、 $\alpha$ 線、 $\beta$ 線、 $\gamma$ 線、電子線、陽子線、中性子線及びX線を含む。最も商業的な用途において、加速された電子線が用いられる。照射は寧ろしくはブレンドのペレット又は薄層を照射に供することによつて行なわれる。照射はブレン

- 10 -

充填剤、処理助剤なども通常の量で添加することができる。特別な種類の添加剤は、促進剤に加えて、活性化剤、着色剤、抗酸化剤、難燃剤、耐オゾン化性化合物及び種々の処理助剤例えば油、ステアリン酸などを含む。充填剤の例はカーボンブラックを含み、ブレンド100部当り例えば0.1、好ましくは0.6から約30〜40重量部までの量である。他の充填剤、例えばシリカ、種々の粘度、炭酸カルシウム、タルクなども通常の量で使用することができる。

本発明のブレンドは、部分的に硬化されていてもいなくても一般的に良好な物理的性質を有し、及び一般に二つの連続相からなる。いくつかの性質例えば低脆弱硬度は、全く予期を越えたものであつた。他の予想しえなかつた性質は、高温での最小クリープ、良好な低温での耐衝撃性、良好な伸張、良好な粘弾性及び良好な耐オゾン及び

- 21 -

特開56-30447(6)

ド組成物の一面から又は両面から行なうことができる。照射量は勿論ブレンド組成物の厚さと共に変化する。いずれの場合においても、望ましい照射量は、上述の指数以上の溶融流動指数を有する部分的に硬化されたブレンドを与える量である。照射の固有の性質のために、各重合体の架橋密度は照射された表面からの距離と共に変化するであろう。この現象は、全体的に部分的に硬化された系が製造される限りにおいて許容することができる。しかしながら、過度の照射は成形又は押出することができない且つ再処理できない架橋系を与えるであろう。照射促進剤を用いる場合、照射透過量はブレンド組成物の一面からだけ照射したとき約0.1〜5.0メガラッドで変化してよく、一方ブレンド組成物の各面から照射したとき約0.1〜約3.0メガラッドで変化する。

上述の硬化剤の他に、他のゴム成分、混合剤、

- 20 -

老化性を含む。一般に、下記の予期を越えた性質は、ポリプロピレンのような $\alpha$ -オレフィン重合体の量と無関係に及び部分的に硬化されているに拘らず、本発明のブレンドによつて達成される。しかしながら前述したように、部分的に硬化されたブレンドは改良された引張り性並びに改良された老化性を与える。本発明の熱可塑性弾性体ブレンドは、普通切断時に少くとも50%及び好ましくは少くとも200%の伸張を達成する。最高のクリープは、0.08 MPa の負荷下に120℃で4%以下である。ブレンドはASTM 部D 518号に従つて試験したとき、オゾンクラッキングを示さない。-30℃における低温衝撃性及び耐燃料スカーフ性は良好である。ブレンドの脆弱硬度は一般に-20℃以下及び好ましくは-45℃以下である。

改良された耐オゾン性は、同業者には十分知ら

- 22 -

れているように、ブレンドが貧弱な耐オゾン性を示すという点で全く予期を越えたものである。更に、本ブレンドは非常に良好な柔軟性も示し、種種の耐熱性剤を添加したとき非常に良好な耐熱老化性を示す。

所望の物理性の正確な組合せ物は、意図された用途に依存する。本発明の熱可塑性ブレンドは、重合体成分の比及び混入添加剤を変えれば、所望の物理性を広範囲に変えることが可能になるといふ点で非常に普遍的であり及び融通性がある。これらの変化は、ゴム又はプラスチック混合の技術者にとつて明らかである。

本発明の熱可塑性弾性体混合物は、成形、押出し、カレンダーリング、真空成形による製品の製造に使用することができる。これらの製品は、チューブ、ガasket、おもちゃ、家庭用品、及び特に種々の自動車部品例えばタイヤ、バンパー、ダ

- 23 -

純物と反応するのに十分な量の $\alpha$ -ブチルリチウムを添加することによつて反応の準備をする。この混合物を撹拌し、約1時間85℃まで加熱する。次いでこの混合物を窒素雰囲気下に流出させ、捨てる。次いで1, 3-ブタジエン24g(ブタジエン81.7g)及びヘキサン75gを含有する混合物7.5ポンドを窒素下に反応器に仕込み、5℃まで冷却した後 $\alpha$ -ブチルリチウム16.5ミリモル及び1, 2-ジ-(N-メチルピペラジニル-N')-エタン(DMPE)33ミリモルを添加する。温度を5℃に保ち、十分に撹拌する。反応開始から約8時間後、生成物を酸化防止剤を含有する多量のイソプロパノール中に滴下する。沈殿した生成物を回収し、ドラム乾燥し、分子量 $M_n$ 約50,000及び実質的に100%の1, 2-ブロック含量を有する重合体を実質的に100%の収率で得る。

- 25 -

ッシニ板、バンパー充填パネルなどを含む。

調節しうる分子量を有する高ビニルポリブタジエンの製造に対する方法は下記の通りである。低ビニル含量及び高ビニル含量のものを製造したい場合には、所望のミクロ構造が達成されるまで温度を32℃以上に上昇させることによつてこれを行なうことができる。勿論非常に低ビニル含量、例えば約10%のものが望ましい場合には、これは1, 2-ジ-(N-メチルピペラジニル-N')-エタンを省略することによつて製造することができる。

高ビニルポリブタジエンの製造には、次の代表的な方法が使用される：

撹拌機、適当な加熱及び冷却手段及び適当な導入口及び取出し口を備えたきれいな2-ガロンのステンレス鋼反応器に、窒素雰囲気下でヘキサンを導入し及びヘキサン中及び反応器の表面上の不

- 24 -

分子量は、 $\alpha$ -ブチルリチウムの量を増加させることによつて減少する。有利には $\alpha$ -BzLiの量を変える場合、DMPEの量を適当に変えてDMPE/Liの比を約2にする。単量体1モル当りに用いる触媒の量を変えることによつて分子量を変え又は制御する方法は、アニオン重合の方法で十分知られている。

重合温度は、温度の上昇と共に生成物の1, 2-含量を低下させ、及びその逆も可能にする。下表に示すように最高の1, 2-含量を得るためには、一般に温度を高々5℃以下に保つことが望ましい。

温度	凡その1, 2-含量
5℃以下	100%
5℃	99.8%
9℃	98%
24℃	97%
29℃	95%
32℃	90%
32℃以上	90%以下

- 26 -

高ビニルポリブタジエン(1200 $\phi$ )をトルエン5ガロンに溶解する。この重合体溶液を、攪拌機、加熱及び冷却手段、及び導入口及び取り出し口手段を備えたステンレス鋼反応器に移す。この元の混合容器に更にトルエン1ガロンを添加して重合体の残部が存在すればそれを溶解し、得られた溶液も反応器に添加する。反応器を密封し、攪拌しながら55℃まで冷却し、十分に真空を適用して溶解ガスを除去する。次いで反応器内の自由空間を $g_v$ で50 $\psi$ まで2回フラッシュする。各フラッシュの後、真空を再び適用して痕跡量の溶解ガスを除去する。次いで水素雰囲気を保ちながら、 $Ni/\text{シクロヘキセン/トリイソブチルアルミニウム}$ を1/1/3~4のモル比で含有し及び重合体100 $\phi$ 当り25~5ミリモルの $Ni$ を含んでなる水素化触媒を添加する。触媒を添加した後、温度を77~88℃に上昇させ、水素を

- 27 -

張り強度及び切断時伸張に対する物理性の試験を行なう。また標本を37℃で14時間60 $\phi$ pphmのオゾンに曝した後亀裂が生じたかどうかを決定することにより、オゾン老化性も試験する。更に、塗料接着試験及び冷時衝撃試験も行なう。

塗料噴布前に、最初に試験板を穏やかなアルカリ性溶液で洗浄し、水洗する。乾燥後、板にセイバート・オキシダーモ(Seibert Oxidermo)プライマーを噴霧し、少くとも2分間フラッシュ乾燥する。次いでデュレタン(Durethane)100の上塗りを適用し、120℃で40分間硬化させる。続いて塗料表面を10セント銀貨の端で引つかくことにより、塗料の耐スカフ性を評価する。優秀な塗料の接着性を示す表面に対しては、塗料が表面からきれいにとすりとることができない。接着性が貧弱な場合には、10セント銀貨で軽くこすつても塗料が容易にはぎとることができる。

- 29 -

150 $\psi$ まで導入する。水素化は拡散律速であるから、迅速な攪拌は効果的である。水素圧が75~100 $\psi$ まで低下したとき、反応器を150 $\psi$ までに加圧する。一般に水素化は7~10時間で完結し、不飽和結合の水素化が90~99%に達する。

水素化されたポリブタジエンは、90~120℃の温度下に2つのロールミルでシートにされる。次いで $\alpha$ -オレフィン重合体を、望ましい添加剤又は改変剤と一緒に添加し、 $\alpha$ -オレフィン重合体及び添加剤がポリブタジエン中に良く分散するまでミル処理を継続する。次いでブレンダーが二軸スクリーン押出し機中へ容易に供給できるように、細片に切断する。この物質を200℃で急冷水浴中へ押出し、次いで小ベレットに切断し、続いて板(15.2 $\times$ 10.2 $\times$ 0.2 $\text{cm}$ )に射出成形する。この板を用い、ASTM標準法に従い、切断時引

- 28 -

使用した冷時衝撃試験は、ゼネラル・モーターズ(General Motors)が軟質の熱可塑性弾性体部に必要とするものである。この試験では、塗料を塗布した試料(7.62 $\times$ 15.2 $\times$ 0.3 $\text{cm}$ )の端を、7.62 $\text{cm}$ 離れた基板に切断された溝中へ挿入する。次いで試験試料を少くとも4時間-30℃で放置する。この後、ドーム様の試験標本に対し、半球のヤリ(直径5 $\text{cm}$ 、27 $\text{lb}$ )を高さ42.2 $\text{cm}$ から落下させることにより、頂点に衝撃を与える。この試験に合格する試料は破壊せず又は亀裂が生じてはならない。

次の実施例は本発明を例示する。これは単なる例示であつて、本発明の範囲又は本発明を行なう方法を限定する意図を有さない。特に言及しない場合には、部及びパーセントは重量によるものとする。

## 実施例 1

- 30 -



1, 2-含量及び分子量の異なるポリブタジエン及びその水素化された生成物を製造するために3つの実験を行なった。1, 2-マイクロ構造は重合体鎖を通してランダムに分布した。ポリブタジエン及びその水素化された生成物の種々の性質を下の第1表に示すように決定した。なお上述のブレンド法に従って種々の水素化された重合体を、水素化された重合体60部及びアイソタクチックポリプロピレン(溶解指数4)40部の割合でブレンドし、得られるブレンドの物理性を第1表に示すように決定した、更に種々のブレンドは優秀な耐オゾン性、塗料粘着性及び冷時衝撃性を示した。

第1表	分子量			60/40ブレンドの性質		
	A	B	C	引張り強度 (psi)	伸張 (%)	引き裂き強度
GPC (M <sup>+</sup> )	270,000	130,000	160,000	3,829	4104	2944
DSY	267	20	222	734	1,120	804
ゲル (%)	0.0	0.0	0.0	97.2	87.0	96.7
1, 2 (%) (赤外)	27.2	32.5	37.1	37,418	96,258	31,907
水素化 (%)	95	100	95			

- 8 2 -

- 3 1 -

重合体を製造し、それを水素化し、及びそれを重合体 $\alpha$ -オレフィンとブレンドするための上述の方法に加えて、これらの方法の種々の改良法及び同様の結果を与える同等の方法も使用することができる。

本発明のある種の特徴はその種々の具体例に開示して詳細に記述したけれど、勿論本発明の精神及び範囲内で他の改変を行なうことができ、また本発明が特許請求の範囲で定義したものを除いて上述の正確な詳細によつて制限されないことは明らかである。

特許出願人 ザ・ファイヤーストーン・タイヤ・アンド・ラバー・カンパニー

代理人 仲野士 小田島 平 吉

- 3 3 -